

PAT-NO: JP409171235A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 09171235 A  
TITLE: PHOTOGRAPHIC FILM CARTRIDGE  
PUBN-DATE: June 30, 1997

INVENTOR-INFORMATION:  
NAME  
IKEGAMI, SHINPEI

ASSIGNEE-INFORMATION:  
NAME FUJI PHOTO FILM CO LTD  
COUNTRY N/A

APPL-NO: JP08254871

APPL-DATE: September 26, 1996

INT-CL (IPC): G03C003/00, G03C003/00 , G03C001/795 , G03C001/81

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve image clarity by enhancing flatness by making the curling degree of photographic film small.

SOLUTION: A photographic film cartridge is constituted of the photographic film 2 and a cartridge 1 housing it. A photosensitive layer is formed on one side of a transmission supporting body at the photographic film 2. A back layer incorporating hydrophilic polymer is formed on the other side so that the photographic film 2 is prevented from curling on the side of the photosensitive layer. The total film thickness of the photosensitive layer is  $\leq 3\mu\text{m}$ , and the back layer has film thickness which is 15%-90% of the total film thickness of the photosensitive layer.

COPYRIGHT: (C) 1997, JPO



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 写真フィルムと、この写真フィルムを収納するカートリッジとからなり、このカートリッジは、写真フィルムをロール状に巻き回すスプール軸と、写真フィルムを出し入れするフィルム出口を有し前記スプール軸を軸線回りに回転自在に収納するカートリッジ本体とから構成された写真フィルムカートリッジにおいて、前記写真フィルムは、透過支持体の片側に総膜厚が30μm以下の感光層が形成され、残る片側に該感光層の総膜厚の15%以上、90%以下の膜厚を有し、親水性ポリマーを含有するバック層が形成されていることを特徴とする写真フィルムカートリッジ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、写真フィルム（ハロゲン化銀写真感光材料）を内蔵した写真フィルムカートリッジに関するものである。更に詳しくは、感光層とバック層の膜厚の割合を調整して、写真フィルムのカールの度合いを小さく抑えた写真フィルムカートリッジに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年、カラーネガフィルム（ハロゲン化銀カラーネガ感光材料）を中心とする写真フィルム（ハロゲン化銀写真感光材料）の粒状性、鮮鋭度、色再現性の改良と、ズームレンズまたは二焦点レンズを装備したカメラの普及が相俟ってますますバラエティーに富んだ高画質な写真が得られるようになった。

【0003】しかし、ズームレンズまたは二焦点レンズを装備したカメラにおいては、望遠側の焦点距離を伸ばすとカメラが大型化し携帯性が悪くなり、逆にカメラの小型化を優先すると十分な望遠効果を持たないカメラとなる欠点を有していた。

【0004】上記問題を解決する手段として、米国特許第3,490,844号、同4,583,831号及び同4,650,304号などに、最近のカラーネガフィルムの性能の進歩に着目して、いわゆる疑似ズームの手法についての提案がなされている。この疑似ズームの手法は、撮影段階に何らかの手法で写真フィルム又はカートリッジに入力したレンズの焦点距離の情報をプリントの段階で検出して、カラーネガフィルムの画面の一部を引き伸ばし、結果的に望遠効果を付与しようとするものである。従来提案された疑似ズームの手法は、現在主流の135フォーマットのカラーネガフィルムを前提としたものである。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、現在主流の135フォーマットのカラーネガフィルムを使って、上記疑似ズームの手法を実施すると画質特に鮮鋭度が不十分であることが判明した。疑似ズームは、単なる大サイズのプリントと異り、大サイズプリントの一部を

切り取って小サイズのプリントとすることに対応する。小サイズプリントの鑑賞距離は大サイズプリントの場合より小さい。従って、疑似ズームで作った小サイズプリントにおいては、鮮鋭度がきわめて重要である。

【0006】本発明者が種々の検討を重ねた結果、撮影時の温度が変化すると写真フィルムのカール状態が変化し、カメラの露光ステージにおける写真フィルムの位置がピント面から外れ、特に疑似ズーム手法で望遠効果を付与したプリントにおいて鮮鋭度の低下が顕著になることが判明した。

【0007】さらに疑似ズームプリントシステムで引伸し倍率が大きくなることに起因する重大な問題として写真フィルムのキズがあることが判った。数多くの調査の結果写真フィルムの背面のキズは、プリント上で白く抜けてしまうので非常に目立ちかつ頻度も全体のキズの50%以上に及ぶことが明らかとなった。従って写真フィルムの背面のキズの改良は、疑似ズームプリントシステムで得られるプリントの高画質化のための新たな別の課題であることが見出された。

【0008】以上のことから本発明の第1の目的は、写真フィルムのカールを少なくして、鮮鋭度のすぐれたプリントが得られるようにした写真フィルムカートリッジを提供することである。

【0009】本発明の第2の目的は、疑似ズームプリントシステムに適した写真フィルムカートリッジを提供することである。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】本発明の前記目的は、写真フィルムと、この写真フィルムを収納するカートリッジとからなり、このカートリッジは、写真フィルムをロール状に巻き回すスプール軸と、写真フィルムを出し入れするフィルム出口を有し前記スプール軸を軸線回りに回転自在に収納するカートリッジ本体とから構成された写真フィルムカートリッジにおいて、透過支持体の片側に総膜厚が30μm以下の感光層が形成され、残る片側に該感光層の総膜厚の15%以上、90%以下の膜厚を有し、親水性ポリマーを含有するバック層が形成されていることを特徴とする写真フィルムカートリッジによって達成された。

【0011】すなわち、本発明は、感光層の反対側にバック層を設けることによって、写真フィルムのカールの度合いを小さくし、それにより鮮鋭度を向上させ、また写真フィルムのキズに起因するプリント品質の劣化を防止する。

## 【0012】

【発明の実施の形態】本発明の写真フィルムカートリッジは、写真フィルムと、これを収納するカートリッジとから構成されている。カートリッジ(1)は、第1図に模式的に示すように、フィルム出口(3)を有するカートリッジ本体(1a)と、このカートリッジ本体(1

a) 内に回転自在に収納されたスプール軸(4)とからなる。このスプール軸(4)は写真フィルム(2)をロール状に巻き回す。

【0013】カートリッジ(1)は、カートリッジ装填室13内に装填されているときに、フィルム出口(3)をカメラ本体(11)の露光ステージ(12)を含む平面(A)内に保ち、かつ写真フィルムの出し入れ方向(B)がカメラ内の写真フィルム巻き取り方向(C)と平行になるように姿勢制御する手段を有する。

【0014】上記姿勢制御手段を設けることにより、写真フィルムカートリッジをカメラ内に装填し、カートリッジ(1)のフィルム出口(3)から、露光ステージ(12)をへだてて他方の側にあるカメラ内のフィルム巻取手段まで写真フィルム(2)を通したときに、該写真フィルム(2)の平面性、とくにカートリッジ(1)のフィルム出口(3)付近における写真フィルム(2)の平面性を保つことができる。

【0015】前記平面性を保つには、基本的にはカメラ内のカートリッジ装填室(13)においてカートリッジ(1)がそのスプール軸(4)を中心に回転運動できないようにすればよい。具体的には、カートリッジ(1)が上記平面性を保つようにカメラと係合する手段を設けるのがよい。さらに、より良好な係合関係を得るにはカートリッジ(1)の外形の寸法の精度を向上させることが好ましい。特にポート部分(フィルム出口3の部分)の長さの寸法の精度を向上させることが好ましい。カートリッジの姿勢制御を設定するための具体的手段、換言すればカートリッジとカメラとの係合手段として、例えば以下のものが挙げられる。

【0016】第1に、カートリッジ(1)のスプール軸(4)に垂直な面の形状(フィルム出口部を除く)を非円形にしてカメラのカートリッジ装填室と係合させることができる。非円形とすべきスプール軸(4)に垂直な面は、カートリッジ本体の胴体部及び側縁部のいずれかであればよいが、側縁部のみ又は胴体部及び側縁部の両方であることが好ましい。

【0017】側縁部が非円形である例として、カートリッジ本体の胴体部の断面積(S1)より側縁部の断面積(S2)を大きくすることによってカメラ内におけるカートリッジの姿勢制御を行なうこともできる。しかし側縁部の断面積(S2)が大きすぎるとカメラの小型化にとって好ましくないため、 $S2/S1$ 比は一般に1.2以下、好ましくは1.1以下、特に好ましくは1.05以下である。

【0018】具体的には、第5図及び第6図に示すような、非円形部(21)を有する側縁部及び円形状の断面を有する胴体部(22)からなるカートリッジ(1)を挙げることができる。上記非円形部(21)及び好ましくは胴体部(22)は、カメラのカートリッジ装填室(13)に設けられたバネ(32, 33)により、姿勢

制御されるようカメラに係合されることが好ましい。

【0019】胴体部が非円形である例として、第2図に示すようにカートリッジ本体の胴体の少なくとも一つの側面を平面状にすることが挙げられる。上記平面状とは、姿勢制御を行なうに足りる平面性を該カートリッジ本体の側面が有すればよく、ある程度曲面性をもっていてもよい。また、かかるカートリッジ本体の平面は、カメラ内のカートリッジ装填室の特定の面と一致させて、実質的に接触させることが好ましい。ここで、実質的に接触とは姿勢制御を行なうに足る接触を意味し、必ずしも完全な接触を意味するものではない。

【0020】カートリッジとカメラの係合手段として、第2に、カートリッジを姿勢制御できるようにカメラ内のカートリッジ装填室に保持できる少なくとも1つの接合部分をカートリッジとカメラに設けることが挙げられる。

【0021】かかる接合部分の設置場所、設置数及び形状は、カートリッジの姿勢制御が達成されれば、いかなるものであってもよい。例えば、該接合手段として、いわゆる突起とそれに嵌合するくぼみをカメラとカートリッジにそれぞれ設ける方法を挙げることができる。

【0022】例えば、第3図に示すように、カートリッジ本体の側縁部(6)に凸形の突起(8)を設けて、カメラのカートリッジ装填室に設けたくぼみと係合させることができる。かかる係合手段は、カートリッジの両端面に設けるのが好ましい。

【0023】あるいは、第4図に示すように、カートリッジ本体の側面(5)に直線状の突起(9)を設けて、カメラのカートリッジ装填室に設けた該突起と嵌合する直線状のくぼみと係合させることができる。

【0024】また、第5図に示すように、カートリッジ本体のフィルム出口に突起(27)を設け、カメラの露光ステージに設けたくぼみ(26)と係合させることができる。かかる突起は、フィルム出口(3)のいずれに設けてもよく、例えばフィルム出口に沿って直線状に設けたり、フィルム出口中央部に1か所設けたりすることができる。

【0025】上記において、それぞれ突起がカメラ側に設けられ、それに嵌合するくぼみがカートリッジに設けられていてもよい。また、突起とくぼみは姿勢制御に達成するに十分な嵌合関係であればよい。

【0026】更なる接合手段として、カメラとカートリッジの双方に少なくとも一組の突起部分を設けて該突起部分の接合により、カートリッジをカメラ内のカートリッジ装填室に保持する方法が挙げられる。

【0027】例えば第5図及び第6図に示すように、カートリッジの突起(23)とカメラ内の突起(34)、カートリッジの突起(24)とカメラ内の突起(35)により、それぞれカートリッジをカメラ内のカートリッジ装填室に保持することができる。上記保持手段は場合

によりいずれか一方であれば足りる。また、カートリッジの突起(24)とカメラ内の突起(35)による保持手段は、カートリッジの両端面に設けることもできる。

【0028】さらに、上記の姿勢制御をよりよく設定するために、カートリッジ本体の外形の寸法精度を±0.5mm以下とするのが好ましく、±0.3mm以下とするのがさらに好ましい。また姿勢制御をさらによりよく行うために、ポート部分の長さの寸法精度を±0.3mm以下とするのが好ましく、±0.2mm以下とするのがさらに好ましく±0.1mm以下とするのが特に好ましい。

【0029】この精度を確保するために、カートリッジの材料としてプラスチック材料を用いて成形するのが好ましい。このプラスチック材料は、炭素・炭素二重結合をもつオレフィンの付加重合、小員環化合物の開環重合、2種以上の多官能化合物間の重縮合(縮合重合)、重付加、及びフェノール誘導体、尿素誘導体、メラミン誘導体とアルデヒドを持つ化合物との付加縮合などの方法を用いて製造することができる。

【0030】プラスチック材料の原料は、炭素・炭素二重結合をもつオレフィンとして、例えば、スチレン、α-メチルスチレン、ブタジエン、メタクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、アクリロニトリル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ビニルピリジン、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルピロリドン、シアン化ビニリデン、エチレン、プロピレンなどが代表的なものとして挙げられる。又、小員環化合物として、例えば、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、グリシドール、3,3-ビスクロロメチルオキシタン、1,4-ジオキサン、テトラヒドロフラン、トリオキサン、ε-カプロラクタム、β-プロピオラクトン、エチレンイミン、テトラメチルシロキサンなどが代表的なものとして挙げられる。

【0031】又、多官能化合物として例えば、テレフタル酸、アジピン酸、グルタル酸などのカルボン酸類、トルエンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートなどのイソシアネート類、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリンなどのアルコール類、ヘキサメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、パラフェニレンジアミンなどのアミン類、エポキシ類などが代表的なものとして挙げられる。又、フェノール誘導体、尿素誘導体、メラミン誘導体としては例えばフェノール、クレゾール、メトキシフェノール、クロロフェノール、尿素、メラミンなどが代表的なものとして挙げられる。さらにアルデヒドを持つ化合物としては、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、オクタナール、ドデカナール、ベンズアルデヒドなどが代表的なものとして挙げられる。これらの原料は、目標とする性能に応じて、1種のみならず2種類以上を使用してもかまわない。

【0032】これらの原料を用いてプラスチック材料を製造する場合には、触媒や溶媒を使用する場合があ

る。触媒としては、(1-フェニルエチル)アゾジフェニルメタン、ジメチル-2,2'-アゾビスイソブチレート、2,2'-アゾビス(2-メチルプロパン)、ベンゾイルペルオキサイド、シクロヘキサノンペルオキサイド、過硫酸カリウムなどのラジカル重合触媒、硫酸、トルエンスルホン酸、トリフロロ硫酸、過塩素酸、トリフルオロホウ素、4塩化スズなどのカチオン重合触媒、n-ブチルリチウム、ナトリウム/ナフタレン、9-フルオレニルリチウム、フェニルマグネシウムブロマイドなどのアニオン重合触媒、トリエチルアルミニウム/テトラクロロチタン系のチーグラ-ナッタ(Ziegler-Natta)系触媒、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、カリウム金属などを用いる。

【0033】溶媒としては、重合を阻害しない限り特に制約はないが、ヘキサン、デカリン、ベンゼン、トルエン、シクロヘキサン、クロロホルム、アセトン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル、テトラヒドロフランなどが一例として挙げられる。

【0034】本発明のプラスチックの成形には、必要に応じて可塑剤をプラスチックに混合する。可塑剤としては、例えば、トリオクチルホスフェート、トリブチルホスフェート、ジブチルフタレート、ジエチルセバケート、メチルアミルケトン、ニトロベンゼン、γ-バレロラクトン、ジ-n-オクチルサクシネート、プロモナフタレン、ブチルパルミテートなどが代表的なものである。

【0035】本発明に用いるプラスチック材料の具体例を以下に挙げるが、これらに限定されるものではない。

- |    |      |                          |
|----|------|--------------------------|
| 30 | P-1  | ポリスチレン                   |
|    | P-2  | ポリエチレン                   |
|    | P-3  | ポリプロピレン                  |
|    | P-4  | ポリモノクロロトリフルオロエチレン        |
|    | P-5  | 塩化ビニリデン樹脂                |
|    | P-6  | 塩化ビニル樹脂                  |
|    | P-7  | 塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂         |
|    | P-8  | アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合樹脂 |
|    | P-9  | メチルメタアクリル樹脂              |
| 40 | P-10 | ビニルホルマール樹脂               |
|    | P-11 | ビニルブチラール樹脂               |
|    | P-12 | ポリエチレンフタレート              |
|    | P-13 | テフロン                     |
|    | P-14 | ナイロン                     |
|    | P-15 | フェノール樹脂                  |
|    | P-16 | メラミン樹脂                   |

【0036】本発明に特に好ましいプラスチック材料は、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレンなどである。

【0037】通常カートリッジは、遮光性を付与するた

めにカーボンブラックや顔料などを練り込んだプラスチックを使って製作される。遮光性を付与するには、プラスチック材料に対して0.1~0.8重量%好ましくは、0.2~0.5重量%のカーボンブラックや顔料を使用する。

【0038】特開平1-231045号公報、特開平2-124564号公報、米国特許4,832,275号、米国特許4,846,418号、米国特許4,848,693号、米国特許4,834,306号、米国特許4,445,768号、米国特許4,423,943号などに記載されているように、スプール軸の回転で写真フィルムがカートリッジから送り出されるタイプのカートリッジに対しても本発明を適用できる。

【0039】次に、本発明に係る写真フィルムについて詳述する。本発明の写真フィルムは、感光層の総膜厚は30 $\mu$ m以下、好ましくは25 $\mu$ m以下、さらに好ましくは21 $\mu$ m以下、12 $\mu$ m以上である。感光層の総膜厚には、透過支持体（ベース）に接するアンチハレーション層、最上層の保護層、その他の中間層も含まれる。写真フィルムの感光層の総膜厚が大きすぎると、カメラの露光ステーションにおける感光材料の平面性の湿度依存性が強くなり好ましくない。

【0040】また感光層の総膜厚を薄くしすぎると、感光層の耐傷性が劣化するので好ましくない。感光層の総膜厚は、感光材料の断面の顕微鏡写真または膜厚計を使って容易に測定できる。

【0041】本発明の写真フィルムのバック層は、感光層の総膜厚の15%以上90%以下、好ましくは20%以上70%以下、さらに好ましくは25%以上60%以下である。このように、感光層とバック層との膜厚を調整してカールの度合いを小さく抑えることで、写真フィルムの平面性が良好となり、その結果画像の鮮鋭度が向上する。

【0042】広い湿度の範囲で、カメラ内の露光ステーションにおける適正なカール状態を保つには、バック層を感光層より薄く保つ必要がある。感光層に対しバック層が厚くなりすぎると、湿度が低いときに、写真フィルムのカールによって、写真フィルムが圧板より浮きレンズ側へ飛び出しピント不良になるので好ましくない。また感光層に対しバック層が薄すぎると、湿度が高いときに、写真フィルムのカールによって、写真フィルムが圧板より浮きレンズ側へ飛び出しピント不良になるので好ましくない。

【0043】本発明のバック層に使用される親水性ポリマーとして下記のものを例示できるがこれに限定されるものではない。ゼラチン、コロイド状アルブミン、カゼイン、カルボキシメチルセルローズ、ヒドロキシエチルセルローズなどのセルローズ誘導体、寒天、アルギン酸ソーダ、デンプン誘導体、デキストランなどの糖誘導体、合成親水性ポリマー例えばポリビニルアルコール、

ポリN-ビニルピロリドン、ポリアクリル酸共重合体、ポリアクリルアミドまたはこれらの誘導体、部分加水分解物、ゼラチン誘導体などを使用できる。特にゼラチンが好ましい。

【0044】ここで使われるゼラチンとしては、製造過程において、ゼラチン抽出前にアルカリ浴に浸漬されるいわゆる石灰処理ゼラチン、酸浴に浸漬される酸処理ゼラチンおよびその両方の処理を経た二重浸漬ゼラチン、酵素処理ゼラチンのいずれでもよい。

【0045】写真フィルムのバック層の効果は、透過支持体の厚みが薄くなったときに顕著になる。カートリッジを小型にし、カメラを薄くするために、透過支持体を薄くするのは大切なことである。本発明の感光材料の透過支持体の厚みは、20 $\mu$ m~150 $\mu$ m、好ましくは50 $\mu$ m~100 $\mu$ m、より好ましくは60 $\mu$ m~90 $\mu$ mである。

【0046】本バック層は1層以上の層より成る。バック層と透過支持体との間の接着力を強固にせしめるために少なくとも1層に高沸点有機溶剤を含有せしめることが好ましい。この高沸点有機溶剤としては当業界でよく知られているものはいづれも用いることができる。

【0047】例えば、フタル酸アルキルエステル（ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジシクロヘキシルフタレートなど）、リン酸エステル（ジフェニルフオスフェート、トリフェニルフオスフェート、トリクレシルフオスフェート、ジオクチルブチルフオスフェート、トリオクチルホスフェート、トリヘキシルホスフェート、トリシクロヘキシルホスフェートなど）クエン酸エステル（例えばアセチルクエン酸トリブチル）、安息香酸エステル（例えば安息香酸オクチル）、アルキルアミド（例えばジエチラウリルアミド）、脂肪酸エステル類（例えばジブトキシエチルサクシネート、ジオクチルアゼレート）、トリメチン酸エステル類（例えばトリメチン酸トリブチル）など、を挙げることができる。

【0048】本発明に於ける高沸点有機溶剤の使用量は1平方メートル当り0.01~0.40g、特に0.05~0.30gであることが好ましい。

【0049】本発明のバック層には、さらに必要により界面活性剤、帯電防止剤、硬膜剤、すべり剤、マット剤染料等を含有せしめることができる。

【0050】バック層の層の数は2層以上とするのが好ましい。透過支持体に近い層に高沸点有機溶剤を含有させると、透過支持体との接着力向上に効果的である。高沸点有機溶剤とゼラチンの比率（Wt比）は0.1~0.7が好ましい。また、透過支持体から遠い層にマット剤、易滑剤などを添加するのはバック面と表面の接着防止、すべり性の付与に効果的である。

【0051】耐傷性付与には、透過支持体から遠い層のオイル/ゼラチン比を支持体に近い層より下げるのが効果的である。

【0052】バック層に含有可能な帯電防止剤としては、特に制限はないが、例えばアニオン性高分子電解質としてはカルボン酸及びカルボン酸塩、スルホン酸塩を含む高分子で例えば特開昭48-22017号、特開昭46-24159号、特開昭51-30725号、特開昭51-129216号、特開昭55-95942号に記載されているような高分子である。カチオン性高分子としては、例えば特開昭49-121523号、特開昭48-91165号、特公昭49、24582号に記載されているようなものがある。また、イオン性界面活性剤もアニオン性とカチオン性とがあり、例えば特開昭49-85826号、特開昭49-33630号、米国特許2,992,108号、米国特許3,206,312号、特開昭48-87826号、特公昭49-11567号、特公昭49-11568号、特開昭55-70837号などに記載されているような化合物を挙げることができる。

【0053】さらに特開昭62-215949に記載されている含フッ素化合物、第4級窒素有する化合物を併用することもできる。

【0054】さらに帯電防止剤として好ましいものは、 $ZnO$ 、 $TiO_2$ 、 $SnO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $In_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $MgO$ 、 $BaO$ 、 $MoO_3$ の中から選ばれた少なくとも1種の結晶性の金属酸化物あるいはこれらの複合酸化物の微粒子である。

【0055】バック層に含有可能な導電性の結晶性酸化物又はその複合酸化物の微粒子は、その体積抵抗率が $10^7 \Omega cm$ 以下、より好ましくは $10^5 \Omega cm$ 以下である。またその粒子サイズは $0.01 \sim 0.7 \mu$ 、特に $0.02 \sim 0.5 \mu$ ですることが望ましい。

【0056】前記結晶性金属酸化物あるいは複合酸化物の微粒子の製造方法については特開昭56-143430号及び同60-258541号の明細書に詳細に記載されている。第1に金属酸化物微粒子を焼成により作製し、導電性を向上させる異種原子の存在下で熱処理する方法、第2に焼成により金属酸化物微粒子を製造するときに導電性を向上させる為の異種原子を共存させる方法、第3に焼成により金属微粒子を製造する際に雰囲気中の酸素濃度を下げて、酸素欠陥を導入する方法等が容易である。異種原子を含む例としては $ZnO$ に対して $Al$ 、 $In$ 等、 $TiO_2$ に対しては $Nb$ 、 $Ta$ 等、 $SnO_2$ に対して $Sb$ 、 $Nb$ 、ハロゲン元素等が挙げられる。異種原子の添加量は $0.01 \sim 30 mol\%$ の範囲が好ましいが、 $0.1 \sim 10 mol\%$ であれば特に好ましい。

【0057】擬似ズームプリントでは有効ネガ面積が小さく、プリント時の拡大率が高いので、ネガに付着したゴミによるプリント品質の劣化が、通常のプリントより大きくなる。処理後のネガの帯電が十分抑制されていると、ゴミの付着が減少するので好ましい。従って処理液中に流出しない帯電防止剤をバック層に含有させるのは

好ましい。

【0058】ポリマー化された帯電防止剤、水難溶性の無機化合物などが上記の目的に有効である。また、バック層に、二酸化ケイ素、酸化マグネシウム、二酸化チタン、炭酸カルシウムのような無機化合物の微粒子やポリメチルメタクリレート、セルロースアセテートプロピオネート、フッ素樹脂などの有機化合物の微粒子を含有させ、ロール状態で保存したときに感光層とバック層の接着を防止するのは好ましい。好ましいサイズは $1 \mu \sim 10 \mu$ であるバック層のマット剤量を感光層のマット剤量より多くするのは、特に擬似ズームプリントのシャープネス劣化を防止するのに有効である。好ましくは、バック層と感光層のマット剤量の比率を $1.2 : 1$ 以上、より好ましくは $2 : 1$ 以上とする。

【0059】写真フィルムの透過支持体として有効なもの、例えば、セルロースエステル（特にセルローストリアセテート、セルロースジアセテート、セルロースプロピオネート、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースブチレート、セルロースアセテートブチレート）、ポリアミド（米国特許第2,856,385号、2,848,439号、英国特許第542,509号）ポリカーボネート（ベルギー特許第593,040号～593,047号、英国特許第853,587号、米国特許第3,023,101号、西独特許第1,060,710号、1,062,544号、仏国特許第1,259,156号）ポリエステル（特開昭48-40414号、英国特許第789,317号、特願昭63-71308号）（特にポリエチレンテレフタレート、ポリ-1,4-シクロヘキサジメチレンテレフタレート、ポリエチレン1,2-ジフェノキシエタン-4,4'-ジカルボキシレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート金属スルホネートを有する芳香族ジカルボン酸を共重合成分とする共重合ポリエステル、金属スルホネートを有する芳香族ジカルボン酸と脂肪族ジカルボン酸を共重合成分とする共重合ポリエステル）、ポリスチレン（英国特許第991,702号）、ポリプロピレン（英国特許第964,780号、BP第921,635号）、ポリエチレン（仏国特許第1,264,407号）、ポリメチルペンテン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリアリレート、芳香族ポリエーテルイミド、芳香族ポリアミド、芳香族ポリアミドイミド、ポリフェニレンオキサイド（英国特許第1,250,206号）、ポリフェニレンサルファイド等の半合成又は合成ポリマーからなるフィルムが挙げられる。

【0060】これらの透過支持体は柔軟性付与等の目的で可塑剤を添加使用される事もある。特にセルロースエステルではトリフェニルフォスフェート、ビフェニルフォスフェート、ジメチルエチルフォスフェート等の可塑剤含有物が通常である。透過支持体の厚みは、 $100 \mu$



以下の場合が本発明の目的に好ましく、 $90\mu\sim50\mu$ の場合がさらに好ましく $80\mu\sim60\mu$ の場合が特に好ましい。

【0061】支持体強度は、破断強度 $4\text{kg}/\text{mm}^2$ 以上、初期弾性率 $150\text{kg}/\text{mm}^2$ 以上、曲げ弾性率 $150\text{kg}/\text{mm}^2$ 以上のものが好ましい。

【0062】これら支持体ポリマーの分子量は、1万以上のものが使用可能であるが通常は2万～80万のものが使用される。

【0063】これらのポリマーを透過支持体を使用する場合、透過支持体がいずれも疎水性の表面を有するため、これらの透過支持体上にゼラチンが主である保護コロイドからなる写真層（たとえば感光性ハロゲン化銀乳剤層、中間層、フィルター層など）を強固に接着させる事は非常に困難である。この様な難点を克服するために試みられた従来技術としては、次のものがある。

(1) 薬品処理、機械的処理、コロナ放電処理、火焰処理、紫外線処理、高周波処理、グロー放電処理、活性プラズマ処理、レーザー処理、混酸処理、オゾン酸化処理、などの表面活性化処理をしたのち、直接写真乳剤を塗布して接着力を得る方法。

(2) 一旦これらの表面処理をした後、あるいは表面処理なしで下塗層を設けたこの上に写真乳剤層を塗布する方法。（例えば米国特許第2,693,241号、2,764,520号、2,864,755号、3,462,335号、3,475,193号、3,143,421号、3,501,301号、3,460,944号、3,674,531号、英国特許第788,365号、804,005号、891,469号、日本特許特公昭48-431、特公昭51-446等）。これらの表面処理は、いずれも、本来は疎水性であった支持体表面に多少共、極性基を作らせる事、表面の架橋密度を増加させることなどによるものと思われ、その結果として下塗液中に含有される成分の極性基との親和力が增加すること、ないし接着表面の堅牢度が増加すること等が考えられる。又、下塗層の構造としても種々の工夫が行われており、第1層として支持体によく接着する層（以下、下塗第1層と略す）を設け、その上に第2層として写真層とよく接着する親水性の樹脂層（以下、下塗第2層と略す）を塗布する所謂重層法と、疎水性基と親水性基との両方を含有する樹脂層を一層のみ塗布する単層法とがある。

【0064】(1)の表面活性化処理のうちコロナ放電処理はもっともポピュラーであり、例えば特公昭48-5043号、特公昭47-51905号、特開昭47-28067号、特開昭49-83767号、特開昭51-41770号、特開昭51-131576号等に開示された方法により行うことができる。放電周波数は50Hz～5000KHz好ましくは5KHz～数100KHzが適当である。放電周波数が小さすぎると、安定な放電が得

られずかつ被処理物にピンホールが生じ好ましくない。又周波数が高過ぎるとインピーダンスマッチングのための特別な装置が必要となり、装置の価格が大となり好ましくない。被処理物の処理強度に関しては、通常のポリエステル、ポリオレフィン等のプラスチックフィルムの濡れ性改良のためには、 $0.001\text{KVA分}/\text{m}^2\sim5\text{KV分}/\text{m}^2$ 、好ましくは $0.01\text{KVA分}/\text{m}^2\sim1\text{KVA分}/\text{m}^2$ が適当である。電極と誘電体ロールのギャップクリアランスは $0.5\text{mm}\sim2.5\text{mm}$ 好ましくは $1.0\text{mm}\sim2.0\text{mm}$ が適当である。

【0065】多くの場合もっとも効果的な表面処理であるグロー放電処理は、従来知られているいずれの方法、例えば、特公昭35-7578号、同36-10336号、同45-22004号、同45-22005号、同45-24040号、同46-43480号、米国特許3,057,792号、同3,057,795号、同3,179,482号、同3,288,638号、3,309,299号、同3,424,735号、3,462,335号、同3,475,307号、同3,761,299号、英国特許997,093号、特開昭53-129262号等を用いることができる。

【0066】グロー放電処理条件は、一般に圧力は $0.005\sim20\text{Torr}$ 、好ましくは $0.02\sim2\text{Torr}$ が適当である。圧力が低すぎると表面処理効果が低下し、また圧力が高すぎると過大電流が流れ、スパークがおりやすく、危険でもあるし、被処理物を破壊する恐れもある。放電は、真空タンク中で1対以上の空間を置いて配置された金属板或いは金属棒間に高電圧を印加することにより生じる。この電圧は、雰囲気気体の組成、圧力により色々な値を取り得るものであるが、通常上記圧力範囲内では、 $500\sim5000\text{V}$ の間で安定な定常グロー放電がおきる。接着性を向上せしめるのに特に好適な電圧範囲は、 $2000\sim4000\text{V}$ である。又、放電周波数として、従来技術に見られるように、直流から数1000MHz、好ましくは50MHz～20KHzが適当である。放電処理強度に関しては、所望の接着性能が得られることから $0.01\text{KVA分}/\text{m}^2\sim5\text{KVA分}/\text{m}^2$ 好ましくは $0.15\text{KVA分}/\text{m}^2\sim1\text{KVA分}/\text{m}^2$ が適当である。

【0067】次に(2)の下塗法であるがこれらの方法はいずれもよく研究されており、重層法における下塗第1層では、例えば塩化ビニル、塩化ビニリデン、ブタジエン、メタクリル酸、アクリル酸、イタコン酸、無水マレイン酸などの中から選ばれた単量体を出発原料とする共重合体を始めとして、ポリエチレンイミン、エポキシ樹脂、グラフト化ゼラチン、ニトロセルロースなど数多くのポリマーについて、下塗第2層では主にゼラチンについてその特性が検討されてきた。

【0068】単層法においては多くは支持体と下塗ポリマーの界面混合を利用することによって良好な接着性を

達成しているケースが多く、セルロース誘導体支持体に対しよく用いられる。セルロース誘導体に対しては表面処理の効果が少なく、メチレンクロライド/ケトン/アルコール混合系有機溶剤に分散したゼラチン液を単層塗布し、支持体の膨潤、ゼラチンの拡散を利用した界面混合を用いて下塗層を付与するのが最も用いられる方法である。

【0069】ゼラチン硬化剤としてはクロム塩（クロム明ばんなど）、アルデヒド類（ホルムアルデヒド、グルタルアルデヒドなど）イソシアネート類、活性ハロゲン化合物（2, 4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-S-トリアジンなど）、エピクロロヒドリン樹脂などを挙げることができる。

【0070】これら下塗液には、必要に応じて各種の添加剤を含有させることができる。例えば界面活性剤、帯電防止剤、アンチハレーション剤、着色用染料、顔料、塗布助剤、カブリ防止剤等である。本発明の下塗液を使用する場合には、レゾルシン、抱水クロラール、クロロフェノールなどの如きエッチング剤を下塗り液中に含有させることもできる。

【0071】下びき層には $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、の如き無機物微粒子又はポリメチルメタクリレート共重合微粒子（1~10 $\mu\text{m}$ ）をマト剤として含有させることができる。

【0072】（塗布法）下塗液は、一般によく知られた塗布方法、例えばディップコート法、エアナイフコート法、カーテンコート法、ローラーコート法、ワイヤーバーコート法、グラビヤコート法、あるいは米国特許第2, 681, 294号に記載のホッパーを使用するエクストルージョンコート法等により塗布することができる。必要に応じて、米国特許第2, 761, 791号、同3, 508, 947号、同2, 941, 898号、及び同3, 526, 528号、原崎勇次著「コーティング工学」253頁（1973年朝倉書店発行）などに記載された方法により2層以上の層を同時に塗布することができる。

【0073】写真フィルムは、透過支持体上に青感色性層、緑感色性層、赤感色性層のハロゲン化銀乳剤層の少なくとも1層が設けられていればよく、ハロゲン化銀乳剤層及び非感光性層の層数および層順に特に制限はない。典型的な例としては、透過支持体上に実質的に感色性は同じであるが感光度の異なる複数のハロゲン化銀乳剤層からなる感光性層を少なくとも1つ有するハロゲン化銀写真感光材料であり、該感光性層は青色光、緑色光、および赤色光の何れかに感色性を有する単位感光性層であり、多層ハロゲン化銀カラー写真感光材料においては、一般に単位感光性層の配列が、支持体側から順に赤感色性層、緑感色性層、青感色性層の順に設置される。しかし、目的に応じて上記設置順が逆であっても、又同一感色性層中に異なる感色性層が挟まれたような設

置順もとりえる。

【0074】上記ハロゲン化銀感光性層の間および最上層、最下層には各種の中間層などの非感光性層を設けてもよい。この中間層には、特開昭61-43748号、同59-113438号、同59-113440号、同61-20037号、同61-20038号明細書に記載されるようなカップラー、DIR化合物等が含まれていてもよく、通常用いられるように混色防止剤を含んでいてもよい。

10 【0075】各単位感光性層を構成する複数のハロゲン化銀乳剤層は、西独特許第1, 121, 470号あるいは英国特許第923, 045号に記載されるように高感度乳剤層、低感度乳剤層の2層構成を好ましく用いることができる。通常は、透過支持体に向かって順次感光度が低くなるように配列するのが好ましく、また各ハロゲン乳剤層の間には非感光性層が設けられていてもよい。また、特開昭57-112751号、同62-200350号、同62-206541号、同62-206543号等に記載されているように透過支持体より離れた側に低感度乳剤層、透過支持体に近い側に高感度乳剤層を設置してもよい。

【0076】具体例として透過支持体から最も遠い側から、低感度青感光性層（BL）／高感度青感光性層（BH）／高感度緑感光性層（GH）／低感度緑感光性層（GL）／高感度赤感光性層（RH）／低感度赤感光性層（RL）／の順、またはBH／BL／GL／GH／RH／RLの順、またはBH／BL／GH／GL／RL／RHの順等に設置することができる。

30 【0077】また特公昭55-34932号公報に記載されているように、透過支持体から最も遠い側から青感光性層／GH／RH／GL／RLの順に配列することもできる。また特開昭56-25738号、同62-63936号明細書に記載されているように、透過支持体から最も遠い側から青感光性層／GL／RL／GH／RHの順に配列することもできる。

40 【0078】また特公昭49-15495号公報に記載されているように上層を最も感光度の高いハロゲン化銀乳剤層、中層をそれよりも低い感光度のハロゲン化銀乳剤層、下層を中層よりも更に感光度の低いハロゲン化銀乳剤層を配置し、透過支持体に向かって感光度が順次低められた感光度の異なる3層から構成される配列が挙げられる。このような感光度の異なる3層から構成される場合でも、特開昭59-202464号明細書に記載されているように、同一感色性層中において透過支持体より離れた側から中感度乳剤層／高感度乳剤層／低感度乳剤層の順に配置されてもよい。

【0079】上記のように、それぞれの感光材料の目的に応じて種々の層構成・配列を選択することができる。

50 【0080】写真フィルムの写真乳剤層に含有される好ましいハロゲン化銀は、約30モル%以下のヨウ化銀を

含む、ヨウ臭化銀、ヨウ塩化銀、もしくはヨウ塩臭化銀である。特に好ましいのは約2モル%から約25モル%までのヨウ化銀を含むヨウ臭化銀もしくはヨウ塩臭化銀である。

【0081】写真乳剤中のハロゲン化銀粒子は、立方体、八面体、十四面体のような規則的な結晶を有するもの、球状、板状のような変則的な結晶を有するもの、双晶面などの結晶欠陥を有するもの、あるいはそれらの複合形でもよい。

【0082】ハロゲン化銀の粒径は、約0.2ミクロン以下の微粒子でも投影面積直径が約0ミクロンに至るまでの大サイズ粒子でもよく、多分散乳剤でも単分散乳剤でもよい。

【0083】ハロゲン化銀写真乳剤は、例えばリサーチ・ディスクロージャー (RD) No. 17643 (1978年12月)、22~23頁、"I. 乳剤製造 (Emulsion preparation and types)"、および同No. 18716 (1979年11月)、648頁、グラフィキデ著「写真の物理と化学」、ポールモンテル社刊 (P. Glafkides, Chemic et Pjistique Photographique, Pail Montel, 1967)、ダフィン著「写真乳剤化学」、フォーカルプレス社刊 (G. F. Duffin, (Focal Press, 1966))、ゼリクマンら著「写真乳剤の製造と塗布」、フォーカルプレス社刊 (V.L. Zelikman et al., Making and Coating Photographic Emulsion, FicalPress 1964) などに記載された方法を用いて調製することができる。

\*【0084】米国特許第3, 574, 628号、同3, 655, 394号および英国特許第1, 413, 748号などに記載された単分散乳剤も好ましい。

【0085】また、アスペクト比が約5以上であるような平板状粒子も使用できる。平板状粒子は、ガトフ著、フォトグラフィック・サイエンス・アンドエンジニアリング (Gutoff, Photographic science and Engineering)、第14巻248~257頁 (1970年)；米国特許第4, 434, 226号、同4, 414, 310号、同4, 433, 048号、同4, 439, 520号および英国特許第2, 112, 157号などに記載の方法により簡単に調製することができる。

【0086】結晶構造は一樣なものでも、内部と外部とが異質なハロゲン組成からなるものでもよく、層状構造をなしていてもよい、また、エピタキシャル接合によって組成の異なるハロゲン化銀が接合されていてもよく、また例えばロタン銀、酸化鉛などのハロゲン化銀以外の化合物と接合されていてもよい。また種々の結晶形の粒子混合物を用いてもよい。

【0087】ハロゲン化銀乳剤は、通常、物理熟成、化学熟成および分光増感を行ったものを使用する。このような工程で使用する添加剤はリサーチ・ディスクロージャーNo. 17643および同No. 18716に記載されており、その該当箇所を後掲の表にまとめた。

【0088】本発明に使用可能な公知の写真用添加剤も上記の2つのリサーチ・ディスクロージャーに記載されており、下記の表に関連する記載箇所を示した。

	添加剤種類	RD 7643	RD 18716
1	化学増感剤	23頁	648頁右欄
2	感度上昇剤		同上
3	分光増感剤、 強色増感剤	23~24頁	648頁右欄 649頁右欄
4	増白剤	24頁	
5	かぶり防止剤 および安定剤	24~25頁	649頁右欄
6	光吸収剤、 フィルター染料、 紫外線吸収剤	25~26頁	649頁右欄~ 650頁左欄
7	ステイン防止剤	25頁右欄	650頁左~右欄
8	色素画像安定剤	25頁	
9	硬膜剤	26頁	651頁左欄
10	バインダー	26頁	同上
11	可塑剤、潤滑剤	27頁	650頁右欄
12	塗布助剤、 表面活性剤	26~27頁	650頁右欄
13	スタチック防止剤	27頁	同上

【0089】また、ホルムアルデヒドガスによる写真性能の劣化を防止するために、米国特許4, 411, 987号や同第4, 435, 503号に記載されたホルムアルデヒドガスと反応して、固定化できる化合物を感光材※50

※料に添加することが好ましい。

【0090】感光層には種々のカラーカプラーを使用することができ、その具体例は前出のリサーチ・ディスクロージャー (RD) No. 17643、VII -C~Gに記載

された特許に記載されている。

【0091】イエローカブラーとしては、例えば米国特許第3,933,501号、同第4,022,620号、同第4,326,024号、同第4,401,752号、同第4,248,961号、特公昭58-10739号、英国特許第1,425,020号、同第1,476,760号、米国特許第3,973,968号、同第4,314,023号、同第4,511,649号、欧州特許第249,473A号、等に記載のものが好ましい。

【0092】マゼンタカブラーとしては5-ヒラゾロン系及びヒラゾロアゾール系の化合物が好ましく、米国特許4,310,619号、同第4,351,897号、欧州特許第73,636号、米国特許第3,061,432号、同第3,725,064号、リサーチ・ディスクロージャーNo. 24220 (1984年6月)、特開昭60-33552号、リサーチ・ディスクロージャーNo. 24230 (1984年6月)、特開昭60-43659号、同61-72238号、同60-35730号、同55-118034号、同60-185951号、米国特許第4,500,630号、同第4,540,654号、同第4,556,630号、WO (PCT) 88/04795号等に記載のものが特に好ましい。

【0093】シアンカブラーとしては、フェノール系及びナフトール系カブラーが挙げられ、米国特許第4,052,212号、同第4,146,396号、同第4,228,233号、同第4,296,200号、同第2,369,929号、同第2,801,171号、同第2,772,162号、同第2,895,826号、同第3,772,002号、第3,758,308号、同第4,334,011号、同第4,327,173号、西独特許公開第3,329,729号、欧州特許第121,365A号、同第249,453A号、米国特許第3,446,622号、同第4,333,999号、同第4,753,871号、同第4,451,559号、同第4,427,767号、同第4,690,889号、同第4,254,212号、同第4,296,199号、特開昭61-42658号等に記載のものが好ましい。

【0094】発色色素の不要吸収を補正するためのカラー・カブラーは、リサーチ・ディスクロージャーNo. 17643のVII-G項、米国特許第4,163,670号、特公昭57-39413号、米国特許4,004,929号、同第4,138,258号、英国特許第1,146,368号に記載のものが好ましい。

【0095】発色色素が適度な拡散性を有するカブラーとしては、米国特許第4,366,237号、英国特許第2,125,570号、欧州特許第96,570号、西独特許(公開)第3,234,533号に記載のもの

が好ましい。

【0096】ポリマー化された色素形成カブラーの典型例は、米国特許第3,451,820号、同第4,080,211号、同第4,367,282号、同第4,409,320号、同第4,576,910号、英国特許2,102,173号等に記載されている。

【0097】現像時に画像状に造核剤もしくは現色促進剤を放出するカブラーとしては、英国特許第2,097,140号、同第2,131,188号、特開昭59-157638号、同59-170840号に記載のものが好ましい。

【0098】その他、本発明の感光材料に用いることのできるカブラーとしては、米国特許第4,130,427号等に記載の競争カブラー、米国特許第4,283,472号、同第4,338,393号、同4,310,618号等に記載の多当量カブラー、特開昭60-185950号、特開昭62-24252号等に記載のDIRレドックス化合物放出カブラー、DIRカブラー放出カブラー、DIRカブラー放出レドックス化合物もしくはDIRレドックス放出レドックス化合物、欧州特許第173,302A号に記載の離脱後復色する色素を放出するカブラー、R. D. 11449、同24241、特開昭61-201247号等に記載の漂白促進剤放出カブラー、米国特許第4,553,477号等に記載のリガンド放出カブラー、特開昭63-75747号に記載のロイコ色素を放出するカブラー等が挙げられる。

【0099】前記カブラーは、種々の公知分散方法により感光材料に導入できる。例えば、水中油滴分散法に用いられる高沸点溶媒の例は米国特許第2,322,027号などに記載されている。

【0100】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明をさらに説明する。

(実施例1)

1) カラーネガフィルムの作成

両側に下塗りを施した厚さ90 $\mu$ mの三酢酸セルロースフィルムを支持体上の片側に下記組成のバック層を塗設し、さらにもう一方の側に下記組成の感光層を塗設し、カラーネガフィルムAを作成した。

【0101】(バック層組成) 各成分に対応する数字は、g/m<sup>2</sup> 単位で表した塗布量を示す。

第16層(第1バック層)

ゼラチン	4.20
EX-14	2.40

第17層(第2バック層)

ゼラチン	0.80
------	------

第18層(第3バック層)

ゼラチン	1.79
------	------

ポリメチルアクリレート粒子

(直径 約 1.5 $\mu$ m)	0.30
--------------------	------

19

20

各層には上記の成分の他に、ゼラチン硬化剤や界面活性剤を添加した。(膜厚8 $\mu$ )

【0102】(感光層組成)各成分に対応する数字は、g/m<sup>2</sup>単位で表した塗布量を示し、ハロゲン化銀については、銀換算の塗布量を示す。ただし増感色素については、同一層のハロゲン化銀1モルに対する塗布量をモル単位で示す。

第1層(ハレーション防止層)

黒色コロイド銀 銀 0.18

ゼラチン 1.40

第2層(中間層)

2,5-ジ- $\alpha$ -ペンタデシル

ハイドロキノ 0.18

EX-1 0.07

EX-3 0.02

EX-12 0.002

U-1 0.06

U-2 0.08

U-3 0.10

HBS-1 0.10

HBS-2 0.02

ゼラチン 1.04

第3層(第1赤感乳剤層)

乳剤A 銀 0.25

乳剤B 銀 0.25

増感色素I  $6.9 \times 10^{-5}$

増感色素II  $1.8 \times 10^{-5}$

増感色素III  $3.1 \times 10^{-4}$

EX-2 0.335

EX-10 0.020

U-1 0.07

U-2 0.05

U-3 0.07

HBS-1 0.060

ゼラチン 0.87

第4層(第2赤感乳剤層)

乳剤G 銀 1.0

増感色素I  $5.1 \times 10^{-5}$

増感色素II  $1.4 \times 10^{-5}$

増感色素III  $2.3 \times 10^{-5}$

EX-2 0.400

EX-3 0.050

EX-10 0.015

U-1 0.07

U-2 0.05

U-3 0.07

ゼラチン 1.30

第5層(第3赤感乳剤層)

乳剤D 銀 1.60

増感色素I  $5.4 \times 10^{-5}$

増感色素II  $1.4 \times 10^{-5}$

増感色素III  $2.4 \times 10^{-4}$

EX-3 0.010

EX-4 0.080

EX-2 0.097

HBS-1 0.22

HBS-2 1.10

ゼラチン 1.63

第6層(中間層)

EX-5 0.040

HBS-1 0.020

ゼラチン 0.80

第7層(第1緑感乳剤層)

乳剤A 銀 0.15

乳剤B 銀 0.15

増感色素V  $3.0 \times 10^{-5}$

増感色素VI  $1.0 \times 10^{-4}$

増感色素VII  $3.8 \times 10^{-4}$

EX-6 0.260

EX-1 0.021

EX-7 0.030

EX-8 0.025

HBS-1 0.100

HBS-3 0.010

ゼラチン 0.63

第8層(第2緑感乳剤層)

乳剤C 銀 0.45

増感色素V  $2.1 \times 10^{-5}$

増感色素VI  $7.0 \times 10^{-5}$

増感色素VII  $2.6 \times 10^{-4}$

EX-6 0.094

EX-8 0.018

EX-7 0.026

HBS-1 0.160

HBS-3 0.008

ゼラチン 0.50

第9層(第3緑感乳剤層)

乳剤E 銀 1.2

増感色素V  $3.5 \times 10^{-5}$

増感色素VI  $8.0 \times 10^{-5}$

増感色素VII  $3.0 \times 10^{-4}$

EX-13 0.015

EX-11 0.100

EX-1 0.025

HBS-1 0.25

HBS-2 0.10

ゼラチン 1.54

第10層(イエローフィルター層)

黄色コロイド銀 銀 0.05

EX-5 0.08

21

22

HBS-1		0.03	*増感色素VIII	$2.2 \times 10^{-4}$
ゼラチン		0.95	EX-9	0.20
第11層(第1青感乳剤層)			HBS-1	0.07
乳剤A	銀	0.08	ゼラチン	0.69
乳剤B	銀	0.07	第14層(第1保護層)	
乳剤F	銀	0.07	乳剤I	銀 0.20
増感色素VIII		$3.5 \times 10^{-4}$	U-4	0.11
EX-9		0.721	U-5	0.17
EX-8		0.042	HBS-1	0.05
HBS-1		0.28	10 ゼラチン	1.00
ゼラチン		1.10	第15層(第2保護層)	
第12層(第2青感乳剤層)			ポリメチルアクリレート粒子	
乳剤G	銀	0.45	(直径 約1.5 $\mu$ m)	0.54
増感色素VIII		$2.1 \times 10^{-4}$	S-1	0.20
EX-9		0.154	ゼラチン	1.20
EX-10		0.007	【0103】各層には、上記の成分の他に、ゼラチン硬	
HBS-1		0.05	化剤H-1や界面活性剤を添加した。(膜厚21 $\mu$ )	
ゼラチン		0.78	【0104】	
第13層(第3青感乳剤層)			【表1】	
乳剤H	銀	0.77	*20	

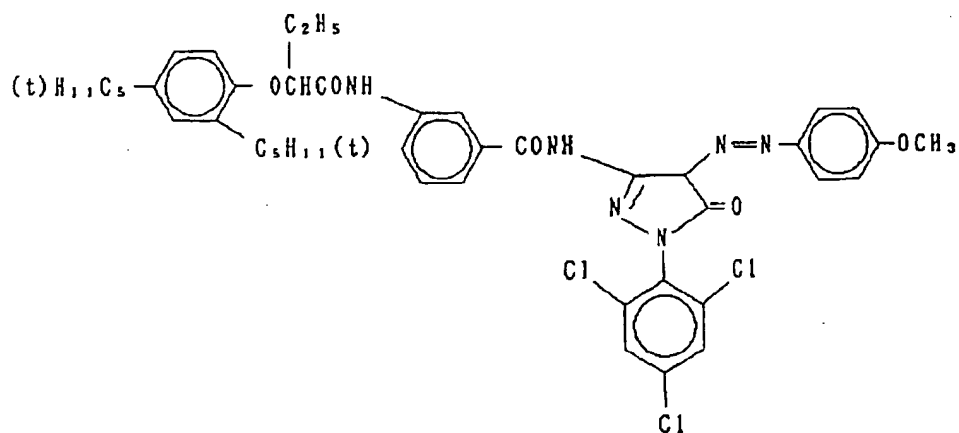
	平均 Ag I 含率 (%)	平均 粒径 ( $\mu$ m)	粒径に 係る変 動係数 (%)	直径/ 厚み比	銀 量 比 (Ag I含有%)
乳剤A	4.0	0.45	27	1	コア/シエル=1/3(13/1) 二重構造粒子
乳剤B	8.9	0.70	14	1	コア/シエル=3/7(25/2) 二重構造粒子
乳剤C	10	0.75	30	2	コア/シエル=1/2(24/3) 二重構造粒子
乳剤D	16	1.05	35	2	コア/シエル=4/6(40/0) 二重構造粒子
乳剤E	10	1.05	35	3	コア/シエル=1/2(24/3) 二重構造粒子
乳剤F	4.0	0.25	28	1	コア/シエル=1/3(13/1) 二重構造粒子
乳剤G	14.0	0.75	25	2	コア/シエル=1/2(42/0) 二重構造粒子
乳剤H	14.5	1.30	25	3	コア/シエル=37/63(34/3) 二重構造粒子
乳剤I	1	0.07	15	1	均一粒子

【0105】

※ ※【化1】

EX-1<sup>23</sup>

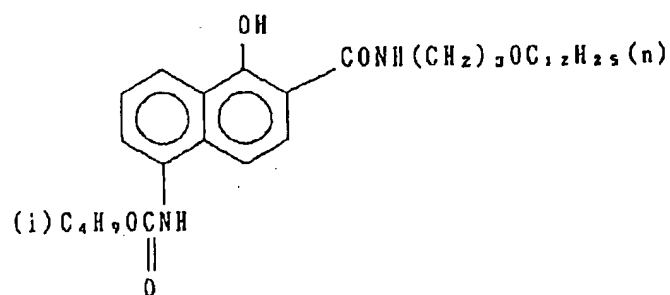
24



【0106】

\*20\*【化2】

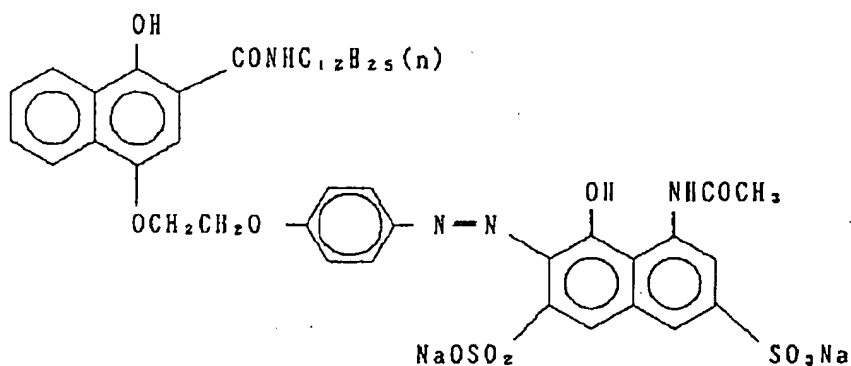
EX-2



【0107】

※ ※【化3】

EX-3



【0108】

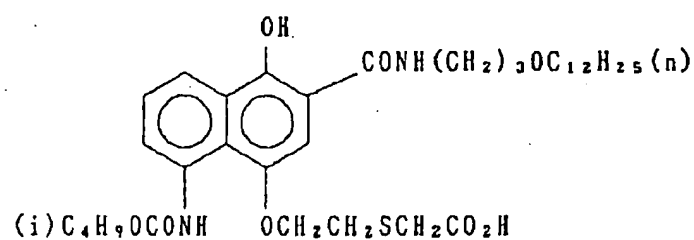
★ ★【化4】

(14)

特開平9-171235

25  
EX-4

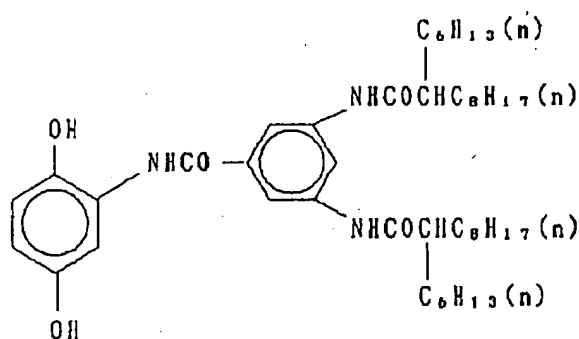
26



【0109】

EX-5

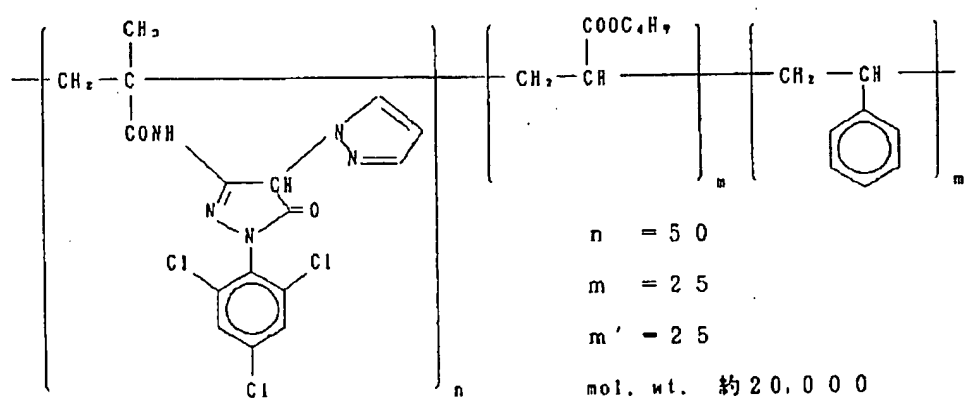
\* \* 【化5】



【0110】

EX-6

\* \* 【化6】



【0111】

\* \* 【化7】

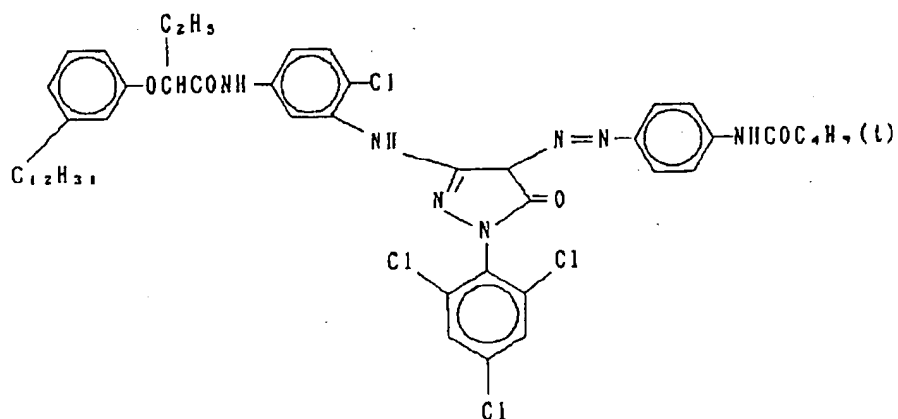


(15)

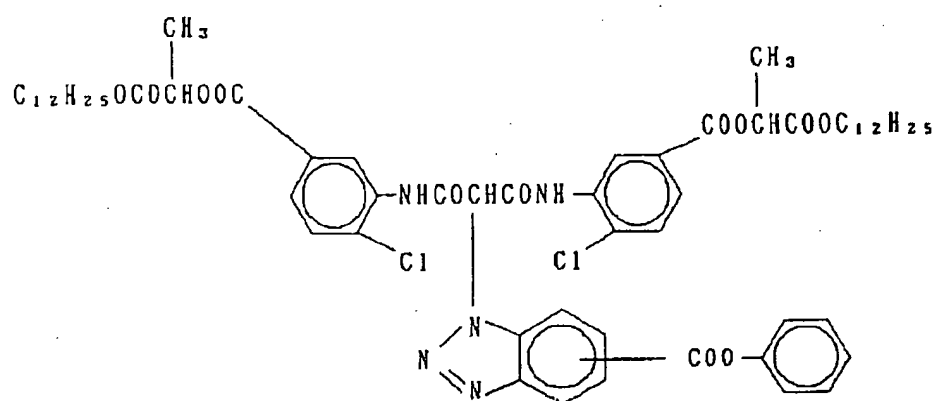
特開平9-171235

EX-7 27

28

【0112】  
EX-8

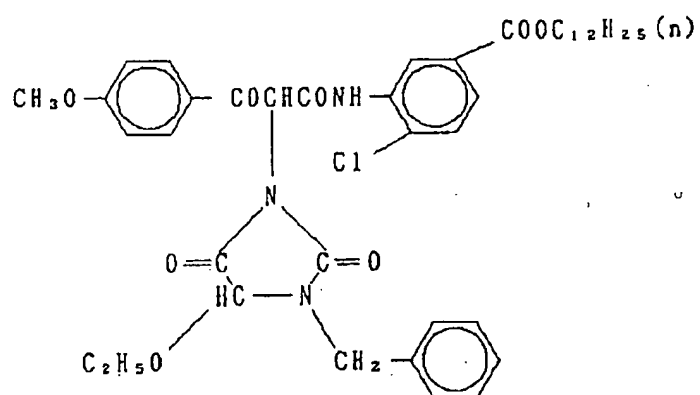
\* \* 【化8】



【0113】

EX-9

\* \* 【化9】



【0114】

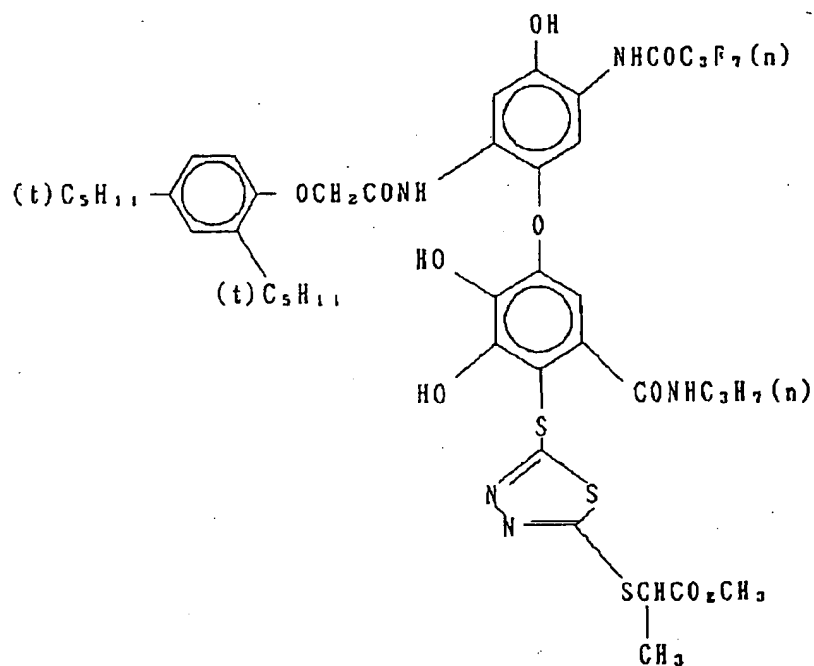
★50★ 【化10】

(16)

特開平9-171235

EX-10<sup>29</sup>

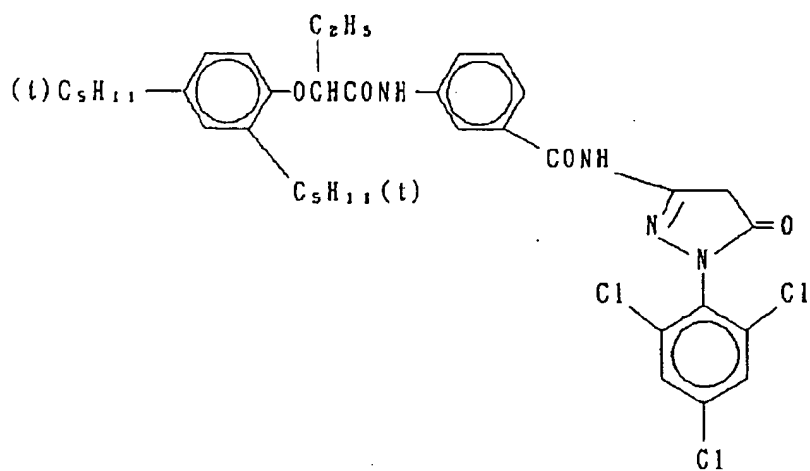
30



【0115】

EX-11

\* \* 【化11】



【0116】

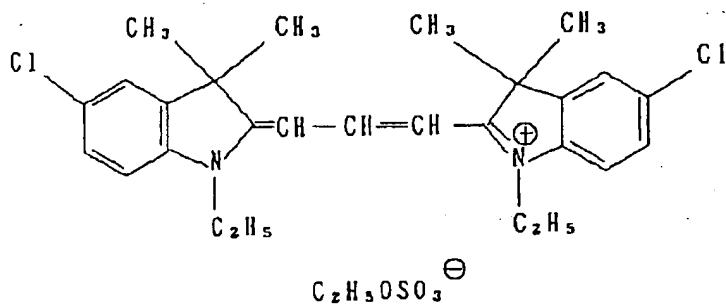
※40※ 【化12】

(217)

特開平9-171235

EX-12<sup>31</sup>

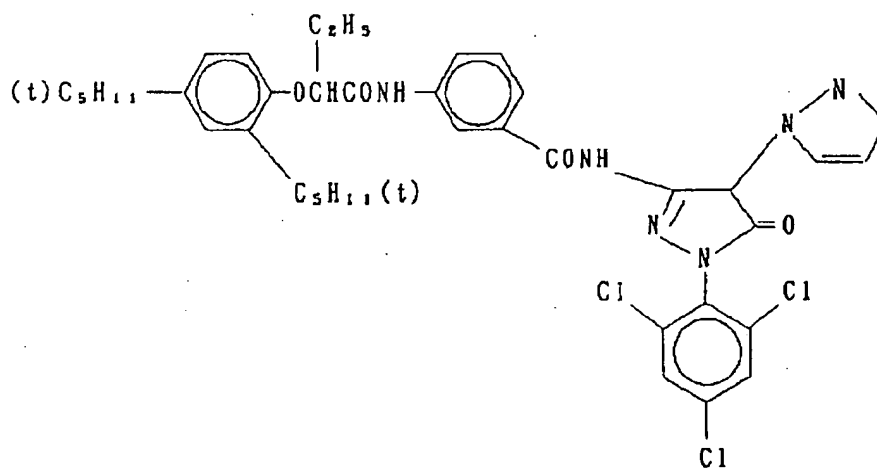
32



【0117】

\* \* 【化13】

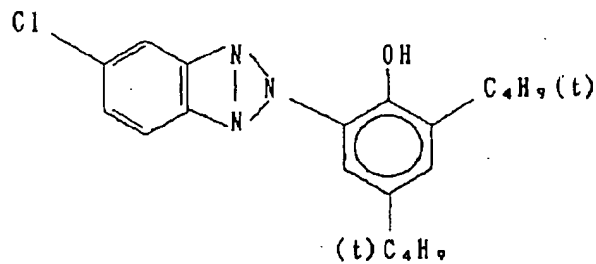
EX-13



【0118】

\* \* 【化14】

U-1



【0119】

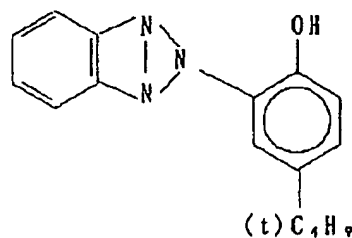
\* \* 【化15】

(18)

特開平9-171235

33  
U-2

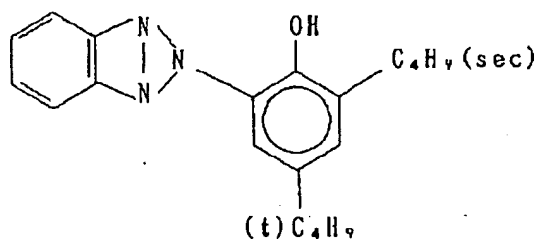
34



【0120】

U-3

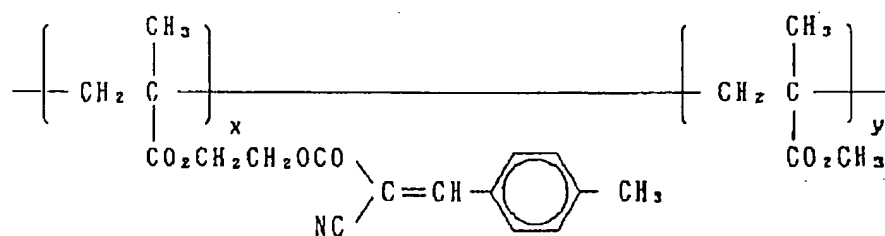
\* \* 【化16】



【0121】

U-4

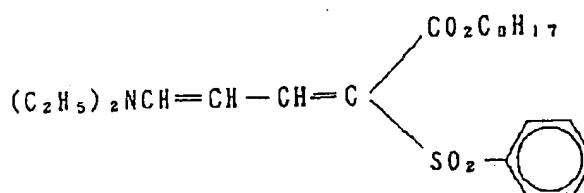
※ ※ 【化17】

 $x : y = 70 : 30 \text{ (wt \%)}$ 

【0122】

UV-5

★ ★ 【化18】



【0123】

☆50☆ 【化19】

(19)

特開平9-171235

HBS-1

35  
トリクレジルホスフェート

\* HBS-2

36  
ジ-n-ブチルフタレート

【0124】

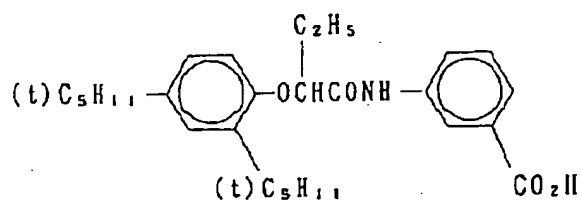
【0125】

【化20】

【化21】

HBS-3

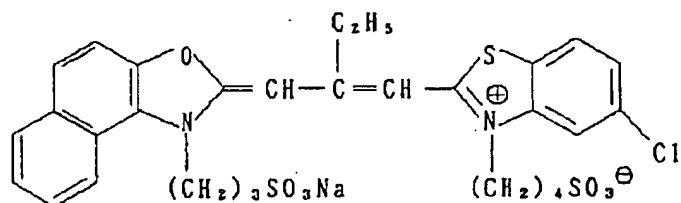
\*



【0126】

※ ※ 【化22】

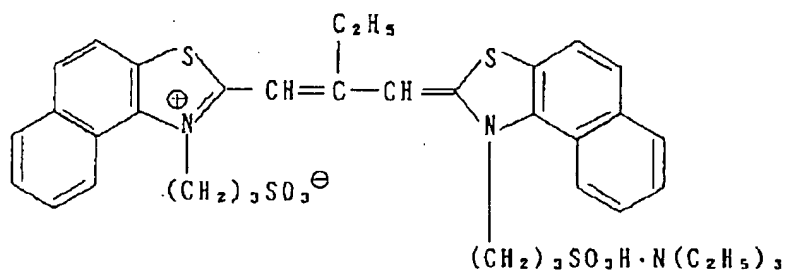
増感色素 I



【0127】

★ ★ 【化23】

増感色素 II



【0128】

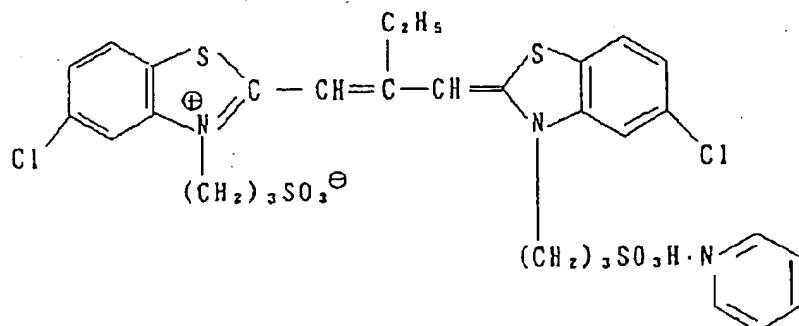
☆ ☆ 【化24】

(20)

特開平9-171235

37  
増感色素Ⅲ

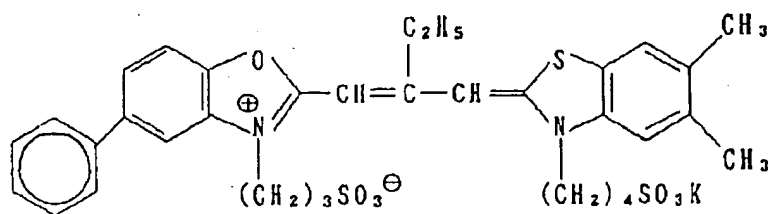
38



【0129】

\* \* 【化25】

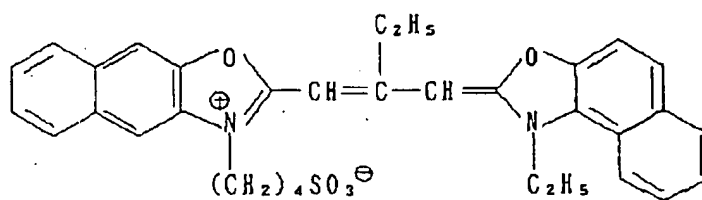
増感色素Ⅴ



【0130】

※ ※ 【化26】

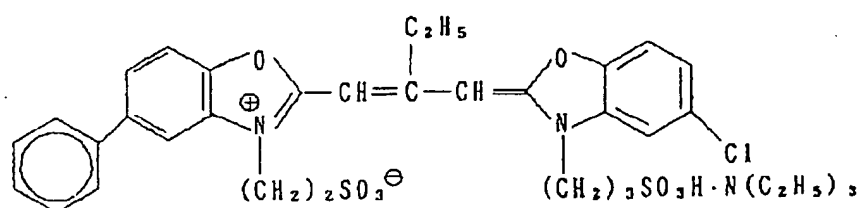
増感色素Ⅳ



【0131】

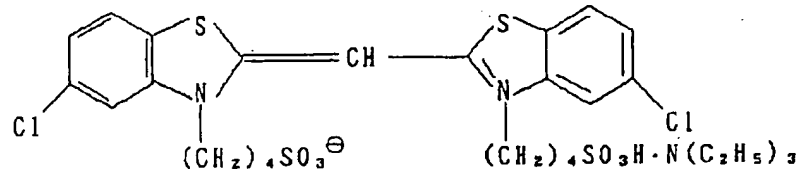
★ ★ 【化27】

増感色素Ⅶ



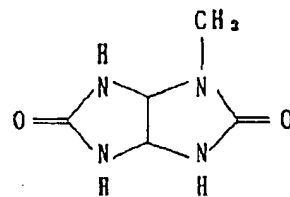
【0132】

☆50☆ 【化28】



【0133】  
【化29】  
S-1

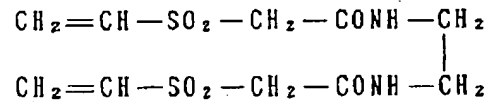
\*【0134】  
【化30】



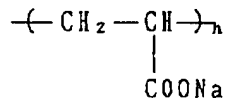
20

H-1

\*



【0135】  
【化31】



【0136】カラーネガフィルムAにおいてバック層の  
総膜厚が8/3μmとなるように各層均等に塗布量を変※

カラーネガフィルム

A

B

C

30※化させてカラーネガフィルムBを作成した。さらに片側  
に下塗りを施した厚さ90μの三酢酸セルロースフィル  
ム支持体上に上記の感光層を塗設し、バック層のないカ  
ラーネガフィルムCを作成した。各カラーネガフィルム  
A～Cのバック層の厚みは、次の表2に示す。

【0137】

【表2】

バック層の厚み

8μ

2.7μ

0

【0138】2) カラーネガフィルムの加工  
カラーネガフィルムA、B、Cを135フォーマットの  
ロールフィルムに裁断し、各々図1、図6に示すカート  
リッジに巻き込み6種類の写真フィルムカートリッジを  
作成した。この6種類の写真フィルムカートリッジに用★

★いられるカラーネガフィルムとカートリッジと組合せ  
は、次の表3に示す。

【0139】

【表3】

撮影材料	カラーネガフィルム	カートリッジ
101 本発明	A	図6
102 "	B	図6
103 比較	C	図6
104 "	A	図1

41

105 "

106 "

B

C

42

図1

図1

## 【0140】3) カメラの改造

非プレワインド方式としさらに図5-2のカートリッジを装填できるようにフィルムの装填室を改造したカメラと非プレワインド方式とした通常のカメラ各1台を用意した。(フジズームカルディア800)

## 【0141】4) 撮影

2駒ずつ撮影して2駒目の写真を評価用とした。撮影条件を次に示す。

(I) 前の撮影終了後直ちに2駒連続撮影

(II) 前の撮影終了後25℃70%の雰囲気中で24時間経過後1駒撮影し、25℃70%の雰囲気中で15分間経\*

\* 過後2駒目を撮影した。撮影は、暗いくもりの明るさに設置した一定の人口光源のもとで行った。3mの距離で人物を撮影した。

## 【0142】5) 現像

CN-16処理でネガを現像した。

## 【0143】6) プリント

通常のスサイズプリントと有効ネガ面積が1/4になるようにトリミングしたスサイズプリントを撮影して、画像のシャープさを評価した。

## 【0144】

【表4】

〔通常のプリント〕

撮影条件	撮影材料	鮮鋭度※
(I)	101 (本発明)	1
"	102 ( " )	1
"	103 (比較)	1
"	104 ( " )	1
"	105 ( " )	1
"	106 ( " )	1
(II)	101 (本発明)	1
"	102 ( " )	2
"	103 (比較)	5
"	104 ( " )	3
"	105 ( " )	4
"	106 ( " )	6

(※ 目視評価で鮮鋭度に順位をつけた。)

## 【0145】

※ ※【表5】

〔凝似ズーム(2倍)プリント〕

撮影条件	撮影材料	鮮鋭度※
(I)	101 (本発明)	1
"	102 ( " )	1
"	103 (比較)	1
"	104 ( " )	1
"	105 ( " )	1
"	106 ( " )	1
(II)	101 (本発明)	2
"	102 ( " )	3
"	103 (比較)	6
"	104 ( " )	4
"	105 ( " )	5
"	106 ( " )	7

(※ 目視評価で鮮鋭度に順位をつけた。)

【0146】撮影条件(II)における鮮鋭度の差は凝似ズームプリントにおいてより明確に認められた。表4、表5の結果を以下に整理する。

【0147】(1) 撮影条件(I)では、バック層の効果、カートリッジの差は認められなかった。

(2) 撮影条件(II)では、バック層とカートリッジの★50

★効果がみられ、本発明のバック層とカートリッジの組合せで鮮鋭度がすぐれることが判明した。

(3) バック層/感光層比の高い撮影材料の方が鮮鋭度がすぐれていることが判明した。(撮影条件(II)、101VS102、104VS105)。一般のユーザーは、一気に一本のフィルムを撮影することは稀である。



従って、鮮鋭度の高いプリントを約束する撮影材料101、102はきわめて有用である。

【0148】(実施例2) 支持体の組成を三酢酸セルロースから平均分子量4万の厚み80 $\mu$ のポリエチレンテレフタレートに変更した以外は撮影材料101~106と全く同様に作成したものを撮影材料201/206とした。これらの撮影材料を実施例1と全く同様に比較した。

【0149】ポリエチレンテレフタレートを使用した場合も、撮影条件(II)において本発明の撮影材料20

撮影材料	ベース厚み	バック層	カートリッジ	鮮鋭度※
301(本発明)	90 $\mu$	有	図6	1
302(比較)	"	無	図6	3
303(本発明)	120 $\mu$	有	図6	1
304(比較)	"	無	図6	2

(※ 目視評価で鮮鋭度に順位をつけた。)

【0152】本発明の効果はベースの厚みの薄い方が顕著に認められることが判明した。この結果は、本発明のバック層に、カートリッジを組み合せることによって、疑似ズームプリントを行う場合にもベースの厚みを減少させることが可能となり、カートリッジを小型化できることを示すもので、本発明の意義深さを示すものである。

【0153】(実施例4) 実施例1の支持体の組成をポリエチレンテレフタレートから、平均分子量1万を持つ変成ポリエチレンテレフタレート(モル比がエチレングリコール: テレフタル酸: アジピン酸: リジウムスルフォネーテイドイソフタル酸=1:1:0.08:0.06)や平均分子量4万を持つポリカーボネートに変更して実施例1と同様のテストをした結果、同様の効果が得られた。

【0154】

【発明の効果】本発明によれば、透過支持体の片側に総膜厚が30 $\mu$ m以下の感光層を形成し、残る片側に該感光層の総膜厚の15%以上、90%以下の膜厚を有し、親水性ポリマーを含有するバック層を形成したから、特に湿度の影響で写真フィルムのカールが大きくなるのを防止し、良好な平面性を確保するから、鮮鋭度のすぐれたプリントを得ることができる。本発明の写真フィルム※

\* 1、202から得たプリントの鮮鋭度はすぐれていた。

【0150】(実施例3) 実施例2においてポリエチレンテレフタレートの厚みを90 $\mu$ 、120 $\mu$ とした以外は、実施例2と全く同様にして撮影材料301~304を作成した。これらの撮影材料を実施例1の撮影条件(II)で撮影し、疑似ズームプリントを作成し、鮮鋭度を評価した。

【0151】

【表6】

※カートリッジは、とくに疑似ズームプリントシステムに好適である。また、写真フィルムのカールを抑制したから、カートリッジからのフィルム出し入れや、カメラ内でのフィルム給送が確実かつ容易となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】135フォーマットの写真フィルムカートリッジをカメラに装填した状態を示す斜視図である。

【図2】カートリッジ本体を四角形状にした写真フィルムカートリッジの斜視図である。

【図3】カートリッジ本体の端面に突起を設けた写真フィルムカートリッジの斜視図である。

【図4】カートリッジ本体の胴部に突条を形成した写真フィルムカートリッジの斜視図である

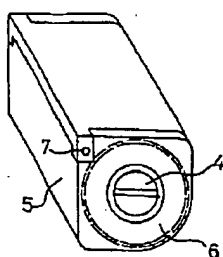
【図5】写真フィルムカートリッジをカメラに装填した状態を示すカートリッジ装填室の断面図である。

【図6】写真フィルムカートリッジをカメラに装填する状態を示す説明図である。

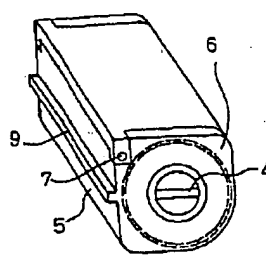
【符号の説明】

- 1 カートリッジ
- 1a カートリッジ本体
- 2 写真フィルム
- 3 フィルム出口
- 4 スプール軸

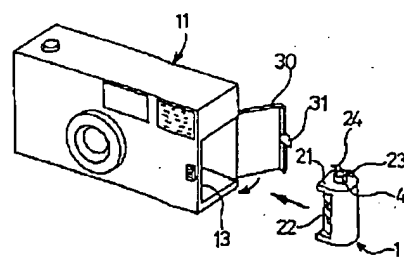
【図2】



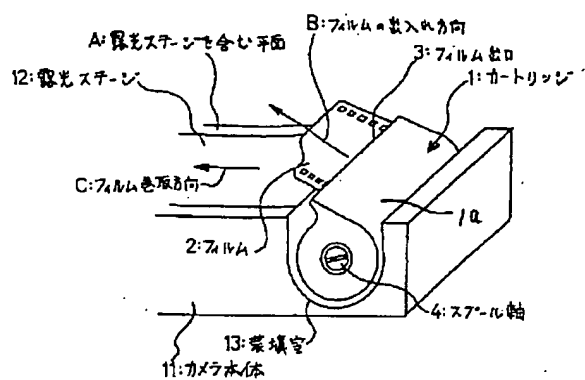
【図4】



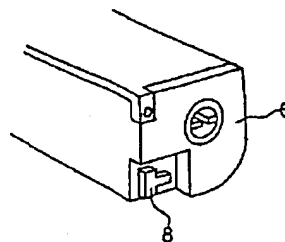
【図6】



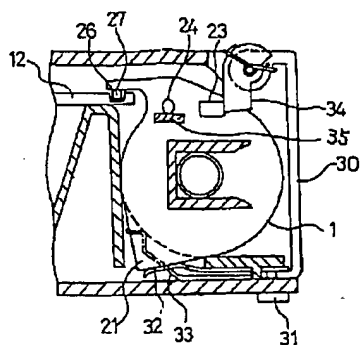
【図1】



【図3】



【図5】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: \_\_\_\_\_**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**